






AQUEOUS DISPERSION COMPOSITION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2003268034
Publication date: 2003-09-25
Inventor: HOSHIKAWA JUN; KOBAYASHI SHIGEKI
Applicant: ASAHI GLASS FURORO POLYMERS KK
Classification:
 - international: **C08F6/16; C08F6/20; C08F6/00; (IPC1-7): C08F6/16; C08F14/00**
 - european: C08F6/16; C08F6/20
Application number: JP20020078785 20020320
Priority number(s): JP20020078785 20020320

Also published as:

 EP1489104 (A1)
 WO03078479 (A1)
 US2005038177 (A1)
 CN1642995 (A)
 CA2479710 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract of JP2003268034

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an aqueous dispersion composition of PTFE (polytetrafluoroethylene) having high concentration with reducing the concentration of a perfluorocarboxylic salt-based anionic surfactant (APFC).

SOLUTION: The method for producing the aqueous dispersion composition of PTFE is to add 2-20 mass% ionic surfactant having 450-800 average molecular weight and 1.07-1.50 inorganicity/organicity ratio to a aqueous PTFE emulsion obtained by polymerizing tetrafluoroethylene in the presence of the APFC and containing 10-50 mass% PTFE, add 10-800 mass% water, both based on the mass of the PTFE, concentrate the dispersion by precipitating the PTFE and separate the aqueous dispersion composition of PTFE from the supernatant.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP2003268034

Title:

**AQUEOUS DISPERSION COMPOSITION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE
AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an aqueous dispersion composition of PTFE (polytetrafluoroethylene) having high concentration with reducing the concentration of a perfluorocarboxylic salt-based anionic surfactant (APFC).

SOLUTION: The method for producing the aqueous dispersion composition of PTFE is to add 2-20 mass% ionic surfactant having 450-800 average molecular weight and 1.07-1.50 inorganicity/organicity ratio to a aqueous PTFE emulsion obtained by polymerizing tetrafluoroethylene in the presence of the APFC and containing 10-50 mass% PTFE, add 10-800 mass% water, both based on the mass of the PTFE, concentrate the dispersion by precipitating the PTFE and separate the aqueous dispersion composition of PTFE from the supernatant.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268034

(P2003-268034A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマト* (参考)

C 0 8 F 6/16

C 0 8 F 6/16

4 J 1 0 0

14/00

5 1 0

14/00

5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-78785 (P2002-78785)

(22) 出願日 平成14年3月20日 (2002.3.20)

(71) 出願人 392003889

旭硝子フロロポリマーズ株式会社

千葉県市原市五井海岸10番地

(72) 発明者 星川 潤

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子フロ
ロポリマーズ株式会社内

(72) 発明者 小林 茂樹

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子フロ
ロポリマーズ株式会社内

(74) 代理人 100095599

弁理士 折口 信五

Fターム (参考) 4J100 AC26P CA01 EA06 GB01

GB12 GC07 GC13 GC35

(54) 【発明の名称】 ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 パーフルオロカルボン酸塩系アニオン界面活性剤 (APFC) 濃度を低減した、PTFE高濃度水性分散液組成物を提供する。

【解決手段】 APFCの存在下でテトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるPTFEを10～50質量%含有するPTFE水性乳化重合液に、平均分子量が450～800であり、無機性/有機性比が1.07～1.50であるノニオン界面活性剤をPTFEの質量に対して2～20質量%添加し、かつ水をPTFEの質量に対して10～800質量%添加し、PTFEを1～40質量%含有するPTFE水性分散液を得て、さらにPTFEを沈降させて濃縮し、PTFE高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】パーフルオロカルボン酸塩系アニオン界面活性剤の存在下でテトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるポリテトラフルオロエチレンを10～50質量%含有するポリテトラフルオロエチレン水性乳化重合液に、平均分子量が450～800であり、無機性/有機性比が1.07～1.50であるノニオン界面活性剤をポリテトラフルオロエチレンの質量に対して2～20質量%添加し、かつ水をポリテトラフルオロエチレンの質量に対して10～800質量%添加し、ポリテトラフルオロエチレンを1～40質量%含有するポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得て、さらにポリテトラフルオロエチレンを沈降させて濃縮し、ポリテトラフルオロエチレン高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物の製造方法。

【請求項2】ノニオン界面活性剤の添加量がポリテトラフルオロエチレンの質量に対して2.5～12質量%であり、水の添加量がポリテトラフルオロエチレンの質量に対して20～500質量%である、請求項1に記載のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物の製造方法。

【請求項3】請求項1または2に記載の方法により得られたポリテトラフルオロエチレン高濃度水性分散液組成物に、さらにポリテトラフルオロエチレンの質量に対して0～20質量%のノニオン界面活性剤および20～500質量%の水を添加し、さらにポリテトラフルオロエチレンを沈降させ、ポリテトラフルオロエチレン高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物の製造方法。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の方法により製造された、パーフルオロカルボン酸塩系アニオン界面活性剤の含有量がポリテトラフルオロエチレンの質量に対して500ppm未満であるポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

【請求項5】請求項1～3のいずれかに記載の方法により製造された、パーフルオロカルボン酸塩系アニオン界面活性剤の含有量がポリテトラフルオロエチレンの質量に対して300ppm未満であるポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという。）の水性分散液組成物の製造方法およびその製造方法により得られたPTFE水性分散液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】乳化重合法によるPTFEは、水、重合開始剤、パーフルオロカルボン酸塩（APFCとい

う。）系アニオン界面活性剤、およびパラフィンワックス安定剤等の存在下で、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）モノマーを重合させることにより得られ、PTFE微粒子を含有するPTFE水性乳化重合液として得られる。重合後のPTFE水性乳化重合液は、そのまま使用されたり、濃縮して使用されたり、または界面活性剤、フィラー若しくはその他公知の他の成分を必要に応じて配合したPTFE水性分散液組成物として使用されたりするが、PTFE水性分散液組成物中のAPFCは特別に除去することは工業的には行われていなかった。このAPFCは高価であり、PTFEの重合時に使用されるAPFCは、できるだけ回収して再使用することが好ましい。

【0003】APFCの回収率を上げるには、製品として利用するPTFEの水性分散液組成物中に含まれるAPFC濃度を下げ、できるだけ製品外にAPFCを移行させることが必要である。PTFE水性分散液組成物外にAPFCを移行させるために、WO00/35971号明細書にはPTFE水性分散液組成物をイオン交換樹脂に通し、APFCを吸着させる方法が提案されているが、イオン交換樹脂がPTFE粒子により閉塞するため吸着性能が低下する問題がある。また、WO01/79332号明細書にはPTFE水性分散液組成物を煮沸してAPFCを揮発させる方法が提案されているが、処理過程で凝集物を生成し歩留まりが低下しやすい問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、PTFE水性分散液組成物中に含まれるAPFC濃度を効率的に低減できる方法およびその方法により得られるPTFE水性分散液組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前述の課題を克服するために鋭意研究を重ねた結果、PTFE水性乳化重合液に特定のノニオン界面活性剤および水を特定量添加することにより、PTFE粒子表面に吸着しているAPFCが効率的に水相に移行することを発見し、PTFEを沈降させPTFE高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別する濃縮工程により水相を除去することによりPTFE水性分散液組成物中のAPFC濃度を大幅に低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。これにより得られた水相からは多量のAPFCを回収することが可能となった。すなわち、本発明は、APFC系アニオン界面活性剤の存在下でPTFEを乳化重合して得られるPTFEを10～50質量%含有するPTFE水性乳化重合液に、平均分子量が450～800であり、無機性/有機性比が1.07～1.50であるノニオン界面活性剤をPTFEの質量に対して2～20質量%添加し、かつ水をPTFEの質量に対して10～800質量%添加し、PTFEを1～40質量%含有す

るPTFE水性分散液を得て、さらにPTFEを沈降させて濃縮し、PTFE高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別することを特徴とするPTFE水性分散液組成物の製造方法を提供する。

【0006】また、本発明は、上記PTFE水性分散液組成物の製造方法において、ノニオン界面活性剤の添加量がPTFEの質量に対して2.5～12質量%であり、水の添加量がPTFEの質量に対して20～500質量%であるPTFE水性分散液組成物の製造方法を提供する。また、本発明は、上記PTFE水性分散液組成物の製造方法により得られたPTFE高濃度水性分散液組成物に、さらにPTFEの質量に対して0～20質量%のノニオン界面活性剤および20～500質量%の水を添加し、さらにPTFEを沈降させて濃縮し、PTFE高濃度水性分散液組成物を上澄みから分別することを特徴とするPTFE水性分散液組成物の製造方法を提供する。また、本発明は、上記PTFE水性分散液組成物の製造方法により得られた、APFC系アニオン界面活性剤の含有量がPTFEの質量に対して500ppm未満であるPTFE水性分散液組成物を提供する。また、本発明は、上記PTFE水性分散液組成物の製造方法により得られた、APFC系アニオン界面活性剤の含有量がPTFEの質量に対して300ppm未満であるPTFE水性分散液組成物を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で出発原料として使用されるPTFE水性乳化重合液は、APFC系アニオン界面活性剤の存在下でTFEを乳化重合して得られるPTFEを10～50質量%含有するPTFE水性乳化重合液である。ここで、PTFEとは、TFEの単独重合物、または実質的に溶融加工のできない程度の微量のクロロトリフルオロエチレン等のハロゲン化エチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のハロゲン化プロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等のフルオロビニルエーテル等の、TFEと共重合しうる共重合成分に基づく重合単位を含むいわゆる変性PTFEをいう。PTFEの平均分子量は、100,000～100,000,000の範囲のものが好ましい。

【0008】PTFE水性乳化重合液は、純水、過酸化水素系重合開始剤、APFC系アニオン界面活性剤およびパラフィンワックス安定剤等の存在下で、TFEモノマーを2～50気圧の加圧下で注入することにより重合させることにより得られるものが好ましい。APFC系アニオン界面活性剤は、一般式(1)で表されるものが好ましい。



(式中、Xはパーフルオロ炭化水素基であり、Yは塩基性基である。)

一般式(1)におけるXのパーフルオロ炭化水素基は、炭素数が3～12のものが好ましく、4～10がより好

ましく、中でもXが C_7F_{15} であることが特に好ましい。また、Yの塩基性基は、 NH_4 、アミノ基、アルカリ金属、アルカリ土類金属などが挙げられるが、 NH_4 であることが好ましい。PTFE水性乳化重合液中のPTFEの平均粒子径は、0.15～0.50 μm が好ましく、0.18～0.45 μm がより好ましく、0.2～0.35 μm が特に好ましい。粒子径が小さすぎると濃縮工程での沈降性が悪く、粒子径が大きすぎると製品の保存安定性が低下するため好ましくない。PTFE水性乳化重合液中のPTFE粒子の形状は、粒子の長径を短径で除したアスペクト比の平均値が1～3のものが好ましく、これは球状や紡錘状のものが該当する。アスペクト比が大きすぎるいわゆる針状粒子の場合、濃縮工程における沈降性が悪く、また比表面積が大きいためにAPFCがPTFE粒子表面に残留しやすく好ましくない。PTFE水性乳化重合液中のPTFE濃度は10～50質量%が好ましく、15～40質量%がより好ましく、20～35質量%が特に好ましい。PTFE濃度が低い状態で重合工程を終えた場合、PTFE粒子径が小さすぎる、または針状粒子を含有しやすいため好ましくない。

【0009】本発明で使用されるノニオン界面活性剤は、平均分子量が450～800であるものが好ましく、500～750であるものがより好ましく、550～700であるものが特に好ましい。平均分子量がこの範囲外ではAPFCをPTFEから離脱させる効果が低下し、またこの範囲より大きい場合には流動温度が高いために取扱いにくく、またこの範囲より小さい場合にはPTFE水性分散液組成物としたときの液表面張力が高くコーティング用途に適さないため好ましくない。また、ノニオン界面活性剤は、無機性/有機性比が1.07～1.50であるものが好ましく、1.10～1.40であるものが特に好ましい。無機性/有機性比がこの範囲であると、PTFE粒子表面に吸着したAPFCに対して特異的に水相への離脱を促す作用があり、この範囲より小さくても大きくても効果が低下する。

【0010】ここで、無機性/有機性比とは、藤田穆の提唱した有機概念図に基づくパラメーターの比であり、藤本武彦著の新・界面活性剤入門(1981年、三洋化成工業株式会社発行)P198の表等を用い、界面活性剤の分子構造から無機性の数値および有機性の数値を算出し、無機性の数値を有機性の数値で除した値をさす。なお、市販のノニオン界面活性剤は分子量分布を有する混合物であり平均分子式が標記されているが、無機性/有機性比は、平均分子式から算出できる。

【0011】ノニオン界面活性剤としては、一般式(2)で示されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル系ノニオン界面活性剤または一般式(3)で示されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系ノニオン界面活性剤が好適である。

【化2】 $R-O-A-H$ (2)

(式中、 R は $C_x H_{2x+1}$ で表される直鎖または分岐を有し、 x は8～18である1級または2級アルキル基であり、 A はオキシエチレン鎖単独、またはオキシエチレンとオキシプロピレンとの共重合鎖から構成されるポリオキシアルキレン鎖である。)

一般式(2)においては、 R のアルキル基は炭素数が11～18が好ましく、12～16が特に好ましい。

【化3】 $R'-C_6H_4-O-A'-H$ (3)

(式中、 R' は $C_{x'} H_{2x'+1}$ で表される直鎖または分岐を有し、 x' は4～12であるアルキル基であり、 A' はポリオキシエチレン鎖である。)

一般式(3)においては、 R' のアルキル基は炭素数が6～10が好ましい。

【0012】好適な具体的としては、 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ (分子量=641、無機性/有機性比=1.29)、 $C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ (分子量=627、無機性/有機性比=1.33)、 $C_{10}H_{21}CH(CH_3)CH_2-(OC_2H_4)_9-OH$ (分子量=597、無機性/有機性比=1.29)、 $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_9-OCH(CH_3)CH_2-OH$ (分子量=655、無機性/有機性比=1.19)、 $C_{16}H_{33}-(OC_2H_4)_{10}-OH$ (分子量=683、無機性/有機性比=1.18)、 $HC(C_5H_{11})(C_7H_{15})-(OC_2H_4)_9-OH$ (分子量=597、無機性/有機性比=1.29)、 $C(CH_3)_3CH_2C(CH_3)_2C_6H_4-(OC_2H_4)_{10}-OH$ (分子量=647、無機性/有機性比=1.35)などの平均分子式を有するノニオン界面活性剤を使用することができる。本発明における、PTFE水性乳化重合液へのノニオン界面活性剤の添加量はPTFEの質量に対して2～20質量%がよく、さらに好ましくは2.5～12質量%である。その添加量が少ない場合にはPTFE粒子からのAPFCの離脱が少なく、多すぎると不経済であるばかりでなく、得られるPTFE高濃度水性分散液組成物中のノニオン界面活性剤濃度が高くなりすぎ好ましくない。

【0013】本発明において、PTFE水性乳化重合液に添加される水としては、蒸留水またはイオン交換水であることが粘度安定化のために好ましい。また、水の全量または一部を用いてあらかじめノニオン界面活性剤を希釈しておく、特に分子量が高いノニオン界面活性剤を使用する場合にはPTFE水性乳化重合液と混合しやすいため好ましい。水の添加量は多いほうが、APFCがより水相に移行するため好ましいが、多すぎるとPTFE粒子の沈降、濃縮に時間を要し生産性が低下するため、PTFEの質量に対して10～800質量%が好ましく、20～600質量%がより好ましく、30～500質量%がさらに好ましい。水およびノニオン界面活性剤を添加した後のPTFE水性分散液は、PTFE濃度

が1～40質量%であることが好ましく、3～30質量%がより好ましく、4～24質量%がさらに好ましく、5～19質量%が特に好ましい。また、PTFE水性分散液組成物への水とノニオン界面活性剤の添加に加えて、微量の、APFE以外のアニオン界面活性剤、コハク酸やクエン酸等の有機酸、有機酸塩、無機酸、アンモニア等の無機塩基および無機酸塩等の添加により、濃縮速度を改善させ、場合によりAPFCの水相への移行を促すことも可能である。

【0014】本発明におけるPTFE粒子の濃縮は、色材(48(1975)p510、里川孝臣)に記載されるように、PTFEの真比重が約2.2と水に対して大きいことを利用した、ED法(Electro-decantation法)、または相分離法(熱濃縮法)などの種々の方法が利用できる。ノニオン界面活性剤および水を加えたPTFE水性分散液はPTFE粒子の沈降後、上部に多量のAPFCが含有される上澄みを生成し、この上澄みを分液することによりAPFC含有量の少ないPTFE高濃度水性分散液組成物を分別することができる。なお、PTFE粒子の濃縮工程において、PTFE水性分散液を濃縮装置の深さ方向の中央部から連続的または間欠的に供給し、上部に生成する上澄みをオーバーフローさせて分液し、低部に生成するPTFE高濃度水性分散液組成物を連続的に採取して分別することも可能である。

【0015】得られるPTFE高濃度水性分散液組成物は、PTFE濃度が30～70質量%であることが好ましく、50～70質量%であることがより好ましく、60～70質量%であることが特に好ましい。高濃度であるほうがより多くのAPFCをPTFE高濃度水性分散液組成物から除去できるが、高濃度すぎるとPTFE粒子が工程中で凝集しやすいため好ましくない。また、本発明においては、上記方法で得られたPTFE高濃度水性分散液組成物に対し、さらにPTFEの質量に対して0～20質量%のノニオン界面活性剤および20～500質量%の水を添加したのち再度濃縮工程を経ることにより、得られたPTFE高濃度水性分散液組成物中のAPFC濃度をさらに低減することが可能である。さらに、この再濃縮工程を2回以上の複数回実施してもよい。得られたPTFE高濃度水性分散液組成物は、PTFE質量に対するAPFCの濃度が低減されている。

【0016】なお、本発明で作製したAPFC濃度の低減されたPTFE高濃度水性分散液組成物はそのまま、または水で希釈して使用することができるほか、安定性向上のためあるいは粘性やぬれ性の向上のためにノニオン界面活性剤を後添加してもよい。また、腐敗防止や粘度安定化のためにアンモニア等を添加してpHを8～11、好ましくは9～10に調整しても良い。その他、アニオン系界面活性剤、ポリエチレンオキッド系やポリウレタン系の粘性調整剤、各種レベリング剤、防腐剤、着

色剤、フィラー、有機溶剤、その他公知の他の成分を必要に応じて添加し、実際の使用に適したPTFE水性分散液組成物として使用することができる。なお、本発明においては、PTFE水性分散液組成物とはPTFE高濃度水性分散液組成物を含めたものを意味する。PTFE水性分散液組成物のPTFE濃度は、PTFE濃度が30~70質量%であることが好ましく、50~70質量%であることがより好ましく、60~70質量%であることが特に好ましい。また、PTFE水性分散液組成物中のノニオン界面活性剤濃度は、使用目的によるが、PTFEの質量に対して2~20質量%が好ましく、2.5~12質量%がより好ましい。得られたPTFE水性分散液組成物におけるAPFCの濃度は、PTFE質量に対して500ppm未満であることが好ましく、300ppm未満であることが特に好ましい。なお、本発明で分取した上澄み液には多量のAPFCが含まれ、イオン交換回収法や、溶媒抽出法や、蒸発乾固法や、蒸留法等の公知のプロセスで回収できる。上澄み液中にはPTFE粒子がほとんど含まれないため、イオン交換樹脂の閉塞や前処理フィルターの目詰まりも少なく、工業的に安定した回収プロセスの実現が容易である。

【0017】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは何ら本発明を限定するものではない。なお、実施例は例1~5、11~12であり、比較例は例6~10である。各項目の評価方法は以下に示す。

(A) PTFEの平均分子量：諏訪(J. Appl. Polym. Sci., 17, 3253 (1973) 記載)の方法に従い、示差熱分析での潜熱から求めた。

(B) PTFEの平均粒子径：PTFE水性分散液を乾燥後、走査型電子顕微鏡を用いて10000倍で写真撮影し、平均値を求めた。

(C) PTFE濃度および界面活性剤濃度：分散液サンプル約10gを質量既知のアルミ皿に入れ、120℃1時間後の水分乾燥後の質量、および380℃35分加熱後の界面活性剤分解後の質量を求め、PTFE濃度およびPTFE質量に対する界面活性剤濃度を算出した。なお、本発明でいう界面活性剤濃度はAPFCを含む数値である。

【0018】(D) APFC濃度：試験管にメチレンブルー溶液(水約500mLに硫酸12gを徐々に加え、冷却後これにメチレンブルー0.03g、無水硫酸ナトリウム50gを溶解し、水を加えて1Lとする)5mL、クロロホルム5mLを入れ、さらに試料の10倍希釈液を1g加えて激しく振り混ぜ静置後、下層のクロロホルム相を採取し孔径0.2μmのフィルターで濾過し、分光光度計で650nmの吸光度を測定した。アニオン界面活性剤であるAPFCの量に応じてクロロホルム

ム相が青色を呈する。あらかじめ濃度既知のAPFC水溶液1gを使用して同様の方法で吸光度を測定し、作成した検量線を用いてサンプル中のAPFC濃度を求めた。なお、PTFE水性分散液組成物中のAPFC濃度の判定基準は、PTFEの質量に対して500ppm未満は良好、500ppm以上は不良とした。

(E) pH：ガラス電極法によった。

なお、各例で使用した界面活性剤(a)~(h)は、表1、表2のそれぞれに対応する符号の界面活性剤に相当する。用いた界面活性剤の化学構造を表3に示す。

【0019】[例1~5] APFCとしてパーフロロオクタン酸アンモニウムをPTFEの質量に対して3000ppmをTFEの重合前に添加し、乳化重合によりPTFE粒子の形状が球状であり、平均粒径が0.25μmであり、平均分子量が約300万であり、PTFE濃度が30質量%であるPTFE水性乳化重合液を得た。この重合後のPTFE水性乳化重合液を撹拌凝集してPTFEを取り出しAPFC濃度を分析するとPTFEの質量に対して2800ppmであり、ほとんどのAPFCはPTFE微粒子に吸着していた。このPTFE水性乳化重合液に対して、あらかじめPTFEの質量に対して6質量%の割合の(a)~(e)の各ノニオン界面活性剤をPTFEの質量に対して300質量%の蒸留水に溶解したものに加え、ED法により濃縮を行ない、PTFE濃度が約66質量%のPTFE高濃度水性分散液組成物を得た。このPTFE高濃度水性分散液組成物に、界面活性剤(a)を追加し、水およびアンモニアを加え、表1中に配合(1)~(5)として示すPTFE水性分散液組成物を得た。これらのPTFE水性分散液組成物中のAPFC濃度は、PTFEの質量に対して294~425ppmであり、重合前の添加量に比べて大幅に低減されており良好であった。

【0020】[例6~8] PTFE水性乳化重合液に添加するノニオン界面活性剤として(f)~(h)を使用するほかは例1と同様の工程を用い、PTFE水性分散液組成物を得たが、APFC濃度はPTFEの質量に対して750ppm以上あり好ましくなかった。

[例9] 濃縮工程前に水を添加しないこと以外は、例1と同様の工程を用いてPTFE水性分散液組成物を得たが、APFC濃度はPTFEの質量に対して830ppmであり好ましくなかった。

[例10] ノニオン界面活性剤(c)の添加量をPTFEの質量に対して1.5質量%としたこと以外は例3と同様の工程を用いてPTFE高濃度水性分散液組成物を得たが、APFC濃度はPTFEの質量に対して1320ppmであり好ましくなかった。

【0021】[例11] 例1でのPTFE水性乳化重合液に対して、ノニオン界面活性剤(a)をPTFEの質量に対して12質量%添加し、さらにPTFEの質量に対して50質量%の蒸留水および500ppmのアンモ

ニアを加え90℃で1晩放置し、相分離法によりPTFE濃度が約64質量%で、界面活性剤濃度がPTFEの質量に対して3.5質量%のPTFE濃縮液を得た。APFC濃度はPTFEの質量に対して220ppmと低かった。

【例12】例1で作製したPTFE高濃度水性分散液組成物に対してさらに、PTFEの質量に対して6質量%のノニオン界面活性剤(a)および300質量%の水を

加え、ED法により濃縮を行ないPTFEが約65質量%のPTFE濃縮液を得た。この濃縮液から調製したPTFE水性分散液組成物のAPFC濃度は、PTFEの質量に対して130ppmであり非常に低く、良好であった。

【0022】

【表1】

項目	例1	例2	例3	例4	例5
PTFE水性乳化石混合液					
PTFE濃度(質量%)	30	30	30	30	30
APFC濃度(ppm/PTFE)	3000	3000	3000	3000	3000
PTFE水性乳化石混合液への添加					
ノニオン界面活性剤添加量(質量%/PTFE)	(a) 6	(b) 6	(c) 3	(d) 6	(e) 6
水添加量(質量%/PTFE)	300	300	500	300	300
濃縮工程	ED法	ED法	ED法	ED法	ED法
PTFE高濃度水性分散液組成物					
PTFE濃度(質量%)	66.5	66.8	66.3	67.1	66.1
界面活性剤濃度(質量%/PTFE)	2.4	2.3	1.8	2.5	2.5
APFC濃度(ppm/PTFE)	294	362	390	425	324
APFC残存率(質量%)	9.8	12.0	13.0	14.2	10.8
PTFE高濃度水性分散液組成物への添加					
水添加量(質量%/PTFE)	12.1	12.0	176.7	18.2	14.8
ノニオン界面活性剤添加量(質量%/PTFE)	(a) 2.6	(a) 3.2	(a) 3.4	(a) 4.1	(a) 7.0
25%アンモニア水添加量(質量%/PTFE)	0.1	0.1	0.15	0.15	0.15
調製後のPTFEの水性分散液組成物の特性					
PTFE濃度(質量%)	60.5	60.6	30.2	55.4	55.3
界面活性剤濃度(質量%/PTFE)	5.0	5.5	5.2	6.6	9.5
APFC濃度(ppm/PTFE)	294	362	390	425	324
pH	9.1	9.2	9.5	9.5	9.3
APFC濃度の判定	良好	良好	良好	良好	良好

【0023】

【表2】

項目	例6	例7	例8	例9	例10
PTFE水性乳化石混合液					
PTFE濃度(質量%)	30	30	30	30	30
APFC濃度(ppm/PTFE)	3000	3000	3000	3000	3000
PTFE水性乳化石混合液への添加					
ノニオン界面活性剤添加量(質量%/PTFE)	(f) 6	(g) 6	(h) 6	(a) 6	(c) 1.5
水添加量(質量%/PTFE)	300	300	300	0	300
濃縮工程	ED法	ED法	ED法	ED法	ED法
PTFE高濃度水性分散液組成物					
PTFE濃度(質量%)	63.2	64.1	63.4	67.8	66.2
界面活性剤濃度(質量%/PTFE)	2.4	2.3	1.8	2.5	2.5
APFC濃度(ppm/PTFE)	1130	750	920	830	1320
APFC残存率(質量%)	37.6	25.0	30.7	27.7	44.0
PTFE高濃度水性分散液組成物への添加					
水添加量(質量%/PTFE)	3.5	4.6	2.9	10.2	15.8
ノニオン界面活性剤添加量(質量%/PTFE)	(a) 2.7	(a) 3.0	(a) 3.3	(a) 2.6	(a) 6.0
25%アンモニア水添加量(質量%/PTFE)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
調製後のPTFEの水性分散液組成物の特性					
PTFE濃度(質量%)	60.0	60.1	60.3	60.5	55.3
界面活性剤濃度(質量%/PTFE)	5.1	5.3	5.1	5.1	8.5
APFC濃度(ppm/PTFE)	1130	750	920	830	1320
pH	9.5	9.3	9.5	9.4	9.2
APFC濃度の判定	不良	不良	不良	不良	不良

【0024】

【表3】

番号	使用した界面活性剤の平均分子式	平均分子重量	無機性の数値	有機性の数値	無機性 / 有機性の比
(a)	$C_{15}H_{37}-(OC_2H_4)_{8.5}-OCH(CH_3)CH_2-OH$	633	760	758	1.17
(b)	$C(CH_3)_3CH_2C(CH_3)_2(C_6H_4)-(OC_2H_4)_{11}-OH$	691	940	680	1.38
(c)	$HC(C_6H_{11})(C_7H_{15})-(OC_2H_4)_8-OH$	597	775	600	1.29
(d)	$C_{18}H_{37}-(OC_2H_4)_{10}-OH$	711	850	760	1.12
(e)	$C_{16}H_{33}-(OC_2H_4)_{10}-OH$	683	850	720	1.18
(f)	$C_{15}H_{31}-(OC_2H_4)_8-OH$	421	475	460	1.03
(g)	$C_{12}H_{25}-(OC_2H_4)_{10}-OH$	1057	1600	1040	1.54
(h)	$C(CH_3)_3CH_2C(CH_3)_2(C_6H_4)-(OC_2H_4)_{10}-OH$	1528	2365	1440	1.64

【0025】

【発明の効果】本発明は、PTFE水性分散液組成物製

品中のAPFC濃度を低減し、より好ましいPTFE水性分散液組成物を提供することができる。